

**МЕТОДИКА  
ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ  
МИКРОКОЛИЧЕСТВ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ  
КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**РД 34.37.309-91**



**ОРГРЭС  
МОСКВА 1993**

**Р А З Р А Б О Т А Н О** фирмой по наладке, совершенствованию и эксплуатации электростанций и сетей ОРГРЭС

**И С П О Л Н И Т Е Л И** Р.Л.МЕДВЕДЕВА, Н.В.ЗЕНОВА,  
И.В.НИКИТИНА (ВХЦ); А.Г.АЖИКИН, В.И.ЧУБАТЫЙ,  
Л.В.СОЛОВЬЕВА, В.И.ОСИПОВА (ЦИТМ)

**У Т В Е Р Ж Д Е Н О** бывшим Главным научно-техническим управлением энергетики и электрификации Минэнерго СССР 20.12.91 г.

Заместитель начальника А.П.БЕРСЕНЕВ

© СПО ОРГРЭС, 1993.

Срок действия установлен  
с 01.07.93 г.  
до 01.07.98 г.

## 1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1. Методика устанавливает требования к методу и средствам измерений, алгоритмы подготовки, проведения измерений и обработки результатов определения микроколичеств соединений меди в конденсатно-питательном тракте ТЭС. Методика также может быть использована при анализе производственных вод АЭС.

Методика усовершенствована на основании разработок Рычковой В.И. и Долмановой И.Ф. ЖАХ, XXIX, 6, 1974.

1.2. Методика обеспечивает получение достоверных характеристик погрешности определения микроколичеств соединений меди при принятой доверительной вероятности и способы их выражения.

1.3. Результаты определения микроколичеств меди используют для контроля за интенсивностью коррозионных процессов конструкционных материалов для коррекции водно-химического режима с целью замедления процесса коррозии.

## 2. НОРМЫ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

2.1. Нормы погрешности измерений установлены в "Нормах точности измерений технологических параметров тепловых электростанций" РД 34.11.321-88 (М.: ВТИ, 1988) и составляют в диапазонах концентраций в пробе 50 см<sup>3</sup>:

(0,5 - 5,0) мкг - 10,0%;      или      (10 - 100) мкг/дм<sup>3</sup> - 10,0%;  
(5,0 - 10,0) мкг - 3,0%      (100 - 200) мкг/дм<sup>3</sup> - 3,0%.

В диапазоне измеряемых концентраций (0,005 - 0,5) мкг в пробе или (0,1 - 10) мкг/дм<sup>3</sup> нормы погрешности не установлены.

2.2. Суммарные погрешности измерений для различных концентраций меди, полученные в результате статистической обработки экспериментальных данных с доверительной вероятностью  $P = 0,95$ , указаны в табл.1.

Т а б л и ц а 1

Соединения Си (П), мкг/дм <sup>3</sup>	1	2	3	5	8	10
Погрешность определения, %	±7,3	±4,6	±3,4	±3,0	±2,9	±2,8

### 3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ, ПОСУДА И РАСТВОРЫ

При определении содержания микроколичеств соединений меди следует применять средства измерений, посуду, реактивы, перечень которых приведен в табл.2,3,4.

Т а б л и ц а 2

Наименование	Тип	Диапазон измерения	Класс точности	Погрешность измерения	Цена деления
Колориметр фотоэлектрический концентрационный	КФЖ-2	0 до 1,3 единиц оптической плотности (315-980) нм	-	1,0%	-
Весы лабораторные аналитические	ВЛР-200	(0-200) г	2	±1,0 мг	1 мг
Секундомер		(0-30) мин	-	-	0,2

Т а б л и ц а 3

Наименование	Тип	Наименование НТД
Колба мерная	2-1000-2	ГОСТ 1770-74
	2-500-2	ГОСТ 1770-74
	2-200-2	ГОСТ 1770-84
	1-50-2	ГОСТ 1770-74
Цилиндр	3-50	ГОСТ 1770-74
Стакан	Н-1-50 ТХС	ГОСТ 25336-82
Пипетка	6-2-10	ГОСТ 20292-74
	6-2-5	ГОСТ 20292-74
	4-2-2	ГОСТ 20292-74

Применяемые средства измерений могут быть заменены на средства измерений, метрологические характеристики которых не хуже указанных в табл.2,3,4.

Т а б л и ц а 4

Наименование	Классификация	Наименование НТД
Вода деионизированная		ОСТ 34-70-953.2-88
Кислота азотная	х.ч	ГОСТ 4204-77
Перекись водорода		ГОСТ 10929-76
Гидрохинон	Марка "А", сорт I	ГОСТ 19627-74
Аммоний хлористый	х.ч.	ГОСТ 3773-72
Стандарт-титр фосфатно-буферный рН = 6,86	фиксанал	ГОСТ 8.135-74
Медь металлическая		ГОСТ 546-79
Стандартный образец водного р-ра иона меди (II)		ОСО 34-003-89

### Приготовление рабочих и стандартных растворов

1. Гидрохинон марки "А", 0,2 М раствор (1,1 г реактива растворяют в 50 см<sup>3</sup> деионизированной воды), готовят в день определения.

2. Перекись водорода, осч, 3% раствор, готовится в день определения. Устойчив в течение 3-4 дней.

3. Фосфатно-буферный раствор pH = 6,86, устойчив, содержимое ампулы фиксаналя растворяется в 500 см<sup>3</sup> обессоленной воды.

4. Хлорид аммония чда или х.ч., 1% раствор, устойчив неограниченно долго.

5. Запасной раствор меди, 100 мг/дм<sup>3</sup> Cu (П). На аналитических весах отвешивают 100 мг электролитической меди, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и растворяют в 20 см<sup>3</sup> азотной кислоты 1:1. После окончательного растворения и удаления окислов азота доводят содержимое колбы до метки деионизированной водой и перемешивают. Раствор устойчив при хранении. Из запасного раствора готовят рабочие растворы, содержащие 1 мг/дм<sup>3</sup> и 10 мкг/дм<sup>3</sup> меди (последний в день определения).

6. Концентрированная азотная кислота марки х.ч.

7. Все растворы готовят на деионизированной воде.

## 4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

### 4.1. Сущность метода

Сущность кинетического метода состоит в каталитическом действии ионов меди в присутствии ионов аммония на реакцию окисления гидрохинона перекисью водорода в фосфатно-буферном растворе с pH = 6,86. При этом образуются окрашенные в красный цвет продукты реакции окисления. Интенсивность окраски пропорциональна содержанию меди в пробе, измерение интенсивности окраски производят фотометрически, максимум в спектре поглощения наблюдается при  $\lambda = 490$  нм. Скорость каталитической реакции измеряется по методу фиксированного времени. Чувствительность реакции очень высока, что позволяет производить прямое определение меди без предварительного концентрирования. Минимально определяемая концентрация составляет 0,1 мкг/дм<sup>3</sup>.

#### 4.2. Мешающие примеси

Определению мешает наличие органических веществ в пробе. Присутствие нефтепродуктов увеличивает погрешность определений. В связи с этим методика предназначена для определения микроколичеств меди только в чистых водах конденсатного типа.

#### 4.3. Диапазон измеряемых концентраций

Диапазон измеряемых концентраций составляет (0,1-10) мкг/дм<sup>3</sup> Си (П). Продолжительность определения в единичной пробе составляет 30 мин, серия из 15-20 проб может быть выполнена за 50-60 мин.

### 5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1. Работа с прибором КФК-2 должна проводиться в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

5.2. При использовании растворов стандартных образцов следует выполнять требования безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.005-76 и ГОСТ 12.1.007-76.

### 6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПЕРСОНАЛА

К выполнению определений допускаются лица, имеющие среднее образование и практический опыт работы не менее двух лет.

### 7. ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА И ВЫПОЛНЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

7.1. В стаканчики вместимостью 50-100 см<sup>3</sup> вводят 0,1, 2, 3, 5, 8, 10 см<sup>3</sup> рабочего раствора, содержащего 10 мкг/дм<sup>3</sup> меди (что соответствует 0,1, 2, 3, 5, 8, 10 мкг/дм<sup>3</sup> меди) и доводят объем до 10 см<sup>3</sup> деионизированной водой. Далее последовательно вводят 2 см<sup>3</sup> буферного раствора и 2 см<sup>3</sup> хлорида аммония. Затем в первый стаканчик вводят 1 см<sup>3</sup> раствора гидроксида и 1 см<sup>3</sup> перекиси водорода. В момент добавления перекиси водорода включают секундомер и вводят с интервалом в 1-2 мин, раствор гидроксида и перекиси водорода в остальные пробки.

Через 20 мин измеряют оптическую плотность первой пробы при длине волны 490 нм в кювете длиной 2 см и затем с тем же интервалом остальные. В качестве раствора сравнения применяют деионизированную воду.

Затем строят калибровочный график, откладывая по горизонтальной оси известные концентрации, а по вертикальной — соответствующие им значения оптической плотности за вычетом оптической плотности контрольной пробы ( $0 \text{ см}^3$  рабочего раствора).

7.2. В стаканчики вместимостью 50–100  $\text{см}^3$  вводят по 10  $\text{см}^3$  пробы и добавляют все реактивы в той же последовательности, как описано выше. Из полученной оптической плотности вычитают плотность холостой пробы.

Концентрацию меди в пробе находят с помощью калибровочного графика, который строится одновременно с проведением определения с целью исключения влияния температуры на результат анализа, так как скорость каталитической реакции зависит от ее колебаний.

7.3. Все реактивы должны быть приготовлены на деионизированной воде с одним и тем же значением проводимости. Поэтому при каждом серийном определении необходимо включить в серию стандартные растворы для калибровки, что позволит свести к минимуму ошибки определения.

7.4. Используемую в ходе анализа посуду не следует мыть хромовой смесью, а после обычной очистки ополоснуть 2–3 раза 3–5%-ным раствором азотной кислоты осч и затем деионизированным конденсатом. После определения стаканчики и пипетки также ополоснуть раствором азотной кислоты и конденсатом.

7.5. Важным требованием является поддержание значения pH, которое должно составлять  $6,9 \pm 0,1$ .

7.6. Все пробы, как используемые, так и пробы стандартных растворов, должны иметь одинаковую температуру  $20\text{--}22^\circ\text{C}$ .

## 8. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. В качестве вероятностных характеристик погрешности определений микроколичеств соединений меди из числа предусмотренных документом "Методические указания. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования

при испытаниях образцов продукции контроле их параметров. МИ 1317-86" (М.: Изд-во стандартов, 1986) применяют границы, в пределах которых погрешность определения находится с заданной вероятностью.

8.2. Применяются следующие обозначения:

$C$  - результат определения микроколичеств соединений меди,  $\text{мкг/дм}^3$ ;

$\Delta C_n$ ,  $\Delta C_h$  - нижняя и верхняя границы, в пределах которых погрешность определения находится с заданной доверительной вероятностью,  $\text{мкг/дм}^3$ ;

$P$  - заданная доверительная вероятность, с которой погрешность определения находится в пределах нижней и верхней границ,  $P = 0,95$ .

8.3. Для получения результата определения концентрации меди необходимо провести три наблюдения исследуемой пробы по пунктам 7.1-7.6 настоящей Методики. За результат определения принимается среднее из этих наблюдений, т.е.

$$C = \frac{C_1 + C_2 + C_3}{3}, \quad (1)$$

где  $C_1, C_2, C_3$  - результаты каждого наблюдения,  $\text{мкг/дм}^3$ .

#### 9. ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОКОЛИЧЕСТВ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ

9.1. Выполнив  $n$  анализов одной и той же пробы и получив значения оптической плотности  $D_1, D_2, D_3, \dots, D_n$ , находят среднее значение:

$$\bar{D} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n D_i, \quad (2)$$

где  $n$  - число наблюдений;

$D_i$  -  $i$  - е значение оптической плотности,  $\text{мкг/дм}^3$ ;

$i$  - номер результата наблюдений.

9.2. Определяют среднее квадратическое отклонение результата определений по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2}{n(n-1)}} \quad (3)$$

9.3. Определяют интервал, в котором с заданной доверительной вероятностью находится результат определения:

$$D = \bar{D} \pm S \cdot \sigma \quad (4)$$

где  $S$  - коэффициент Стьюдента (для доверительной вероятности  $P = 0,95$ ).

9.4. Суммарная погрешность определения микроколичеств соединений меди выразится формулой:

$$\delta_x = \pm \sqrt{\delta_c^2 + \delta_k^2} \quad (5)$$

где  $\delta_c$  - погрешность определения микроколичеств соединений меди, %;

$\delta_k$  - погрешность колориметра, %.

Пример расчета погрешности определения микроколичеств соединений меди приведен в рекомендуемом приложении.

П р и л о ж е н и е  
Рекомендуемое

ПРИМЕР РАСЧЕТА ПОГРЕШНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
МИКРОКОЛИЧЕСТВ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ  
В КОНДЕНСАТНО-ПИТАТЕЛЬНОМ ТРАКТЕ ТЭС

I. Исходные данные

Оптическая плотность определялась при помощи колориметра фотополупроводящего концентрационного КФХ-2. Диапазон измерения 0+ 1,3 единиц оптической плотности 315+960 нм, погрешность измерения - 1%. Дополнительных погрешностей не возникает, так как измерения проводятся в нормальных условиях.

Согласно настоящей Методике (разд.7), готовят растворы, концентрации меди в которых соответствуют: 1,2,3,5,8,10 мкг/дм<sup>3</sup>.

Количество наблюдений оптической плотности каждого раствора в зависимости от заданной доверительной вероятности определяется по формуле:

$$n \geq \frac{2}{1 - P}$$

при заданной доверительной вероятности  $P = 0,95$   $n \geq 40$ .

## 2. Оценка погрешности определения

Обработав полученные результаты наблюдений по формулам (2), (3), (4), получим соответственно для концентрации:

$$1 \text{ мкг/дм}^3 - \delta_{\sigma 1} = \pm 7,2\%;$$

$$2 \text{ мкг/дм}^3 - \delta_{\sigma 2} = \pm 4,5\%;$$

$$3 \text{ мкг/дм}^3 - \delta_{\sigma 3} = \pm 3,3\%;$$

$$5 \text{ мкг/дм}^3 - \delta_{\sigma 4} = \pm 2,8\%;$$

$$8 \text{ мкг/дм}^3 - \delta_{\sigma 5} = \pm 2,7\%;$$

$$10 \text{ мкг/дм}^3 - \delta_{\sigma 6} = \pm 2,6\%.$$

Суммарную погрешность определения микроколичеств соединений меди вычислим по формуле (5):

$$\delta_{\Sigma 1} = \pm \sqrt{(7,2)^2 + I^2} = \pm 7,3\%; \quad \delta_{\Sigma 4} = \pm \sqrt{(2,8)^2 + I^2} = \pm 3,0\%;$$

$$\delta_{\Sigma 2} = \pm \sqrt{(4,5)^2 + I^2} = \pm 4,6\%; \quad \delta_{\Sigma 5} = \pm \sqrt{(2,7)^2 + I^2} = \pm 2,9\%;$$

$$\delta_{\Sigma 3} = \pm \sqrt{(3,3)^2 + I^2} = \pm 3,4\%; \quad \delta_{\Sigma 6} = \pm \sqrt{(2,6)^2 + I^2} = \pm 2,8\%.$$

Следовательно, границы, в которых находится суммарная погрешность определений микроколичеств соединений меди с доверительной вероятностью  $P = 0,95$  равны соответственно для концентраций:

- 1 мкг/дм<sup>3</sup> -  $\delta_{\Sigma 1} = \pm 7,3\%$ ;  
2 мкг/дм<sup>3</sup> -  $\delta_{\Sigma 2} = \pm 4,6\%$ ;  
3 мкг/дм<sup>3</sup> -  $\delta_{\Sigma 3} = \pm 3,4\%$ ;  
5 мкг/дм<sup>3</sup> -  $\delta_{\Sigma 4} = \pm 3,0\%$ ;  
8 мкг/дм<sup>3</sup> -  $\delta_{\Sigma 5} = \pm 2,9\%$ ;  
10 мкг/дм<sup>3</sup> -  $\delta_{\Sigma 6} = \pm 2,8\%$ .

---

Подписано к печати 18.03.93

Формат 60x84 1/16

Печать офсетная Усл.печ.л. 0,7 Уч.-изд.л. 0,7

Тираж 240 экз.

Заказ # 39/93

Издат. # 92122

---

Производственная служба передового опыта эксплуатации  
энергopредприятий ОРГРЭС  
105023, Москва, Семеновский пер., д. 15

Участок оперативной полиграфии СЮ ОРГРЭС  
109432, Москва, 2-й Кожуховский проезд, д. 29, строение 6